

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/521984

Rec'd PCT/PTO 20 JAN 2005



REC'D 24 JUN 2003

WIPO

PCT

Vvire

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 33 819.1

Anmeldetag:

25. Juli 2002

Anmelder/Inhaber:

ThyssenKrupp EnCoke GmbH, Bochum/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff
aus Koksofengas mit nachfolgender Gewinnung von
elementarem Schwefel in einer Claus-Anlage

IPC:

B 01 D, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

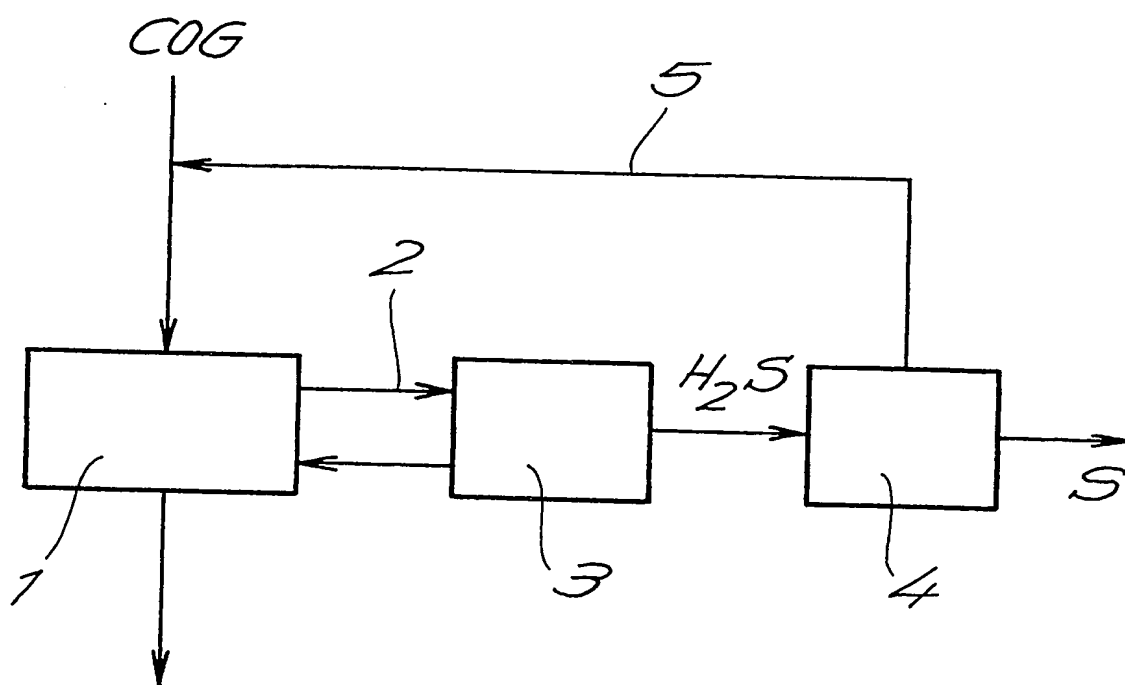
Dzierzon

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus Koksofengas mit nachfolgender Gewinnung von elementarem Schwefel in einer Clausanlage. Der Schwefelwasserstoff wird durch Gaswäsche mit einer Absorptionsflüssigkeit aus dem Koksofengas entfernt. Bei der Regeneration der beladenen Absorptionsflüssigkeit fällt Schwefelwasserstoff in konzentrierter Form an, der der Claus-Anlage zugeführt wird. Die Claus-Anlage umfasst einen Claus-Kessel, einen Abhitzekessel sowie einen Reaktionsofen, der eine zusätzliche Katalysatorstufe bildet. Erfindungsgemäß wird die Claus-Anlage nur mit einem einzigen Reaktionsofen betrieben, der bei einer Arbeitstemperatur von weniger als 250 °C arbeitet. Das den Reaktionsofen verlassende Prozessgas wird nach Abscheidung von elementarem Schwefel mit einem nicht umgesetzten Restgehalt an Schwefelwasserstoff in das zu reinigende Koksofengas vor der Gaswäsche zurückgeführt. - Fig. 1

Fig. 1



ANDREJEWSKI, HONKE & SOZIEN

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS.

Diplom-Physiker
DR. WALTER ANDREJEWSKI (- 1996)
Diplom-Ingenieur
DR.-ING. MANFRED HONKE
Diplom-Physiker
DR. KARL GERHARD MASCH
Diplom-Ingenieur
DR.-ING. RAINER ALBRECHT
Diplom-Physiker
DR. JÖRG NUNNENKAMP
Diplom-Chemiker
DR. MICHAEL ROHMANN
Diplom-Physiker
DR. ANDREAS VON DEM BORNE

Anwaltsakte:

95 347/Ra/Al

D 45127 Essen, Theaterplatz 3
D 45002 Essen, P.O. Box 10 02 54

24. Juli 2002

Patentanmeldung

ThyssenKrupp EnCoke GmbH
Christstraße 9

44789 Bochum

Verfahren zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus
Koksofengas mit nachfolgender Gewinnung von elementarem
Schwefel in einer Claus-Anlage

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus Koksofengas mit nachfolgender Gewinnung von elementarem Schwefel in einer Claus-Anlage, bei dem der Schwefelwasserstoff durch Gaswäsche mit einer Absorptionsflüssigkeit aus dem Koksofengas entfernt wird, die beladene Absorptionsflüssigkeit regeneriert wird und dabei in konzentrierter Form anfallender Schwefelwasserstoff der Claus-Anlage zugeführt wird,

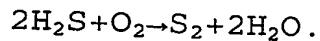
wobei der Schwefelwasserstoff in einem Claus-Kessel der Claus-Anlage mit Luftsauerstoff unter Bildung von elementarem Schwefel umgesetzt wird,

wobei das den Claus-Kessel verlassende Prozessgas in einem Abhitzekessel auf eine zur Kondensation des Schwefels erforderliche Temperatur abgekühlt wird, nach Abscheidung des Schwefels erwärmt und einem Reaktionsofen der Claus-Anlage zugeführt wird, in welchem Schwefelverbindungen an einem Katalysator in elementaren Schwefel umgesetzt werden, und

wobei das den Reaktionsofen verlassende Prozessgas auf eine zur Kondensation des Schwefels erforderliche Temperatur abgekühlt sowie der kondensierte Schwefel abgeschieden wird.

Koksofengas enthält Schwefelwasserstoff, der vor der Verwendung in einer Gaswäsche entfernt werden muss. Bei der Regeneration der zur Gaswäsche eingesetzten, beladenen Ab-

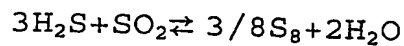
sorptionsflüssigkeit fällt Schwefelwasserstoff in konzentrierter Form an, der in einer nachgeschalteten Claus-Anlage in elementaren Schwefel umgewandelt wird. Kernstück der Claus-Anlage ist ein Kessel mit einer Brennkammer, wo bei hohen Temperaturen von mehr als 800 °C Schwefelwasserstoff mit Luftsauerstoff in elementaren Schwefel umgewandelt wird. Die Grundreaktion des Verfahrens ist



10

Die Reaktion ist stark exotherm und damit sehr temperaturabhängig. Entsprechend dem Reaktionsgleichgewicht fällt etwa 70 % des Schwefelwasserstoffes als Elementarschwefel an, der durch Abkühlung des Prozessgases in einem nachgeschalteten Abhitzeessel durch Kondensation ausgeschieden wird. In nachfolgenden Reaktionsöfen, die auch als Katalysatorstufen bezeichnet werden, werden Restgehalte an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid gemäß der Reaktionsgleichung

20



an Katalysatoren in Schwefel umgesetzt. Die Claus-Reaktoren werden bei Temperaturen unterhalb von 350 °C betrieben. Im Rahmen der bekannten Maßnahmen wird die Claus-Anlage stets mit mindestens zwei in Reihe geschalteten und bei unterschiedlichen Temperaturniveaus betriebenen Claus-Reaktoren ausgeführt, um hohe Schwefelausbeuten zu erzielen. Zwischen den in Reihe geschalteten Claus-Reaktoren ist eine Zwischenkühlung zur Abscheidung von kondensiertem elementarem Schwefel vorgesehen. Eine Claus-Anlage des beschriebenen

25

30

Aufbaus und mit der angegebenen Zweckbestimmung ist in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 21, Seiten 8 bis 13 beschrieben.

5 Eine Claus-Anlage bestehend aus einem Claus-Kessel und zwei nachgeschalteten Katalysatorstufen mit Zwischenkühlungen ist apparativ aufwendig. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch eine Verfahrensänderung den apparativen Aufwand zu reduzieren.

10

Ausgehend von dem eingangs beschriebenen Verfahren wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Claus-Anlage nur mit einem einzigen Reaktionsofen betrieben und in diesem eine Arbeitstemperatur von weniger als 250 °C eingestellt wird und dass das den Reaktionsofen verlassende Prozessgas nach Abscheidung des kondensierten Schwefels mit einem im Reaktionsofen nicht umgesetzten Restgehalt an Schwefelwasserstoff in das zu reinigende Koksofengas vor der Gaswäsche zurückgeführt wird. Vorzugsweise wird der
15 Reaktionsofen in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 230 °C betrieben.

Erfindungsgemäß wird die Claus-Anlage nur mit einem Claus-Kessel und einer einzigen nachgeschalteten Katalysatorstufe
25 ausgebildet, die im Vergleich zum Stand der Technik bei einer niedrigeren Temperatur betrieben wird. Dabei wird in Kauf genommen, dass der umgesetzte Anteil an H_2S bezogen auf die der Claus-Anlage zugeführte Schwefelwasserstoffmenge geringer ist als im Stand der Technik bei Verwendung
30 einer Claus-Anlage mit zwei oder mehr Katalysatorstufen. Erfindungsgemäß wurde bei einer Betrachtung des Gesamtpro-

zesses erkannt, dass höhere Schwefelgehalte im Abgas der Claus-Anlage tolerabel sind, wenn das Abgas in das zu reinigende Koksofengas zurückgeführt und mit diesem zusammen der Gaswäsche unterworfen wird. Die Gaswäsche ist so ausgelegt, dass ein durch die erfindungsgemäße Rückführung höherer Gehalt an Schwefelwasserstoff im Koksofengas sich auf den Schwefelwasserstoffgehalt in dem gereinigten Gas nicht auswirkt. Insofern macht die Gaswäsche eine zweite oder dritte Katalysatorstufe der Claus-Anlage überflüssig. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Claus-Anlage anlagentechnisch sehr einfach ausgeführt werden. Auch die regelungstechnische Seite der Claus-Anlage vereinfacht sich erheblich.

Weitere Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den nachgeordneten Patentansprüchen 3 bis 6 beschrieben und werden im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert. Es zeigen schematisch

Fig. 1 ein stark vereinfachtes Blockschaltbild des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 eine Claus-Anlage, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird.

Gemäß dem in Fig. 1 in Form eines Blockschaltbildes dargestellten Verfahren wird Schwefelwasserstoff aus Koksofengas COG abgetrennt und in einer nachgeschalteten Claus-Anlage in elementaren Schwefel S umgewandelt. Der Schwefelwasserstoff wird durch Gaswäsche 1 mit einer Absorptionsflüssigkeit aus Koksofengas entfernt. Die beladene Absorptions-

flüssigkeit 2 wird in einer Stufe 3 regeneriert. Dabei fällt Schwefelwasserstoff in konzentrierter Form dampfförmig an, der einer Claus-Anlage 4 zugeführt wird. In der Claus-Anlage 4 wird Schwefelwasserstoff in elementaren Schwefel S umgewandelt, der in flüssiger Form abgezogen wird. Es fällt ferner ein Prozessgas 5 an, das einen nicht umgesetzten Restgehalt an Schwefelwasserstoff enthält und in das zu reinigende Koksofengas COG vor der Gaswäsche 1 zurückgeführt wird.

Der Aufbau der Claus-Anlage 4 ist in Fig. 2 dargestellt. Zum grundsätzlichen Aufbau dieser Anlage gehören ein Claus-Kessel 6, ein Abhitzekessel 7 sowie ein Reaktionsofen 8 mit einer Katalysatorschüttung 9. Ein Schwefelwasserstoff enthaltender Aufgabestrom 10 wird zusammen mit Luft 11 und Heizgas 12 in eine Brennkammer 13 des Claus-Kessels 6 eingespeist und bei Temperaturen von ca. 1200 °C in einer exothermen Reaktion unter Bildung von elementarem Schwefel umgesetzt. Das den Claus-Kessel 6 verlassende Prozessgas wird in dem Abhitzekessel 7 auf eine zur Kondensation des Schwefels erforderliche Temperatur von weniger als 170 °C abgekühlt. Elementarer Schwefel S wird kondensiert und abgeschieden. Nach Abscheidung des Schwefels wird das Prozessgas 14 unter Zumischung eines aus dem Claus-Kessel 6 entnommenen Teilstromes 15 erwärmt und dem Reaktionsofen 8 der Claus-Anlage zugeführt. In dem Reaktionsofen 8 werden Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid an Katalysatoren 16 in elementaren Schwefel umgesetzt. Der Reaktionsofen 8 wird mit einer Arbeitstemperatur von weniger als 250 °C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 230 °C betrieben.

Der Fig. 2 ist zu entnehmen, dass die Claus-Anlage 4 nur mit einem einzigen Reaktionsofen 8 ausgeführt ist. Das den Reaktionsofen 8 verlassende Prozessgas wird auf eine zur Kondensation des Schwefels erforderliche Temperatur abgekühlt. Nach Abscheidung des kondensierten Schwefels wird das Prozessgas 5, das noch einen Restgehalt an Schwefelwasserstoff enthält, in das zu reinigende Koksofengas COG vor der Gaswäsche 1 zurückgeführt. Gemäß einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Claus-Anlage 4 so betrieben, dass 80 bis 85 % des Schwefelwasserstoffes in elementaren Schwefel umgesetzt und als Kondensat abgezogen wird.

Als Claus-Kessel 6 wird ein feuerfest ausgekleideter Kessel in liegender Ausführung verwendet, der eine Brennkammer 13 und einem horizontal anschließenden, beidseitig von gasdurchlässigen Gittersteinen 17 begrenzten Katalysatorraum mit einer Katalysatorschüttung 9 aufweist.

In dem Abhitzekessel 7 wird sowohl der aus dem Claus-Kessel 6 austretende, etwa 1200 °C heiße Gasstrom als auch der mit einer Temperatur von weniger als 250 °C aus dem Reaktionsofen 8 austretende Prozessgasstrom auf eine Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur von elementarem Schwefel abgekühlt. Dabei wird ein niedergespannter Dampf 18 erzeugt. Der Abhitzekessel 7 weist ein erstes Rohrbündel 19 aus Wärmeaustauscherrohren auf, die von dem aus dem Claus-Kessel 6 austretenden Prozessgas durchströmt werden. Der Abhitzekessel 7 weist ferner ein zweites Rohrbündel 20 aus Wärmetauscherrohren auf, die von dem aus dem Reaktions-

5 ofen 8 austretenden Prozessgas durchströmt werden. Die
Rohrbündel 19, 20 sind in einem gemeinsamen Dampferzeuger-
raum angeordnet. Elementarer Schwefel kondensiert bereits
im Abhitzekessel 7 und wird in flüssiger Form aus dem Ab-
hitzekessel 7 sowie nachgeschalteten Abscheidern 21 abge-
zogen.

10 Zur Erwärmung des dem Reaktionsofen 8 zugeführten Prozess-
gases 14 wird ein Teilstrom 15 aus dem Claus-Kessel abge-
zweigt. Die Abzweigleitung ist an den Umfang eines feuer-
fest ausgekleideten abströmseitigen Raumes 22 des Claus-
Kessels 6 angeschlossen und mündet in die zum Kessel be-
nachbarte Prozessgasleitung ein. Im Mündungsbereich der Ab-
zweigleitung ist ein Ventilkörper verstellbar angeordnet,
15 mit dem der Mengenstrom des aus der Abzweigleitung austre-
tenden heißen Gasstromes regelbar ist. Der Ventilkörper und
eine dem Ventilkörper zugeordnete Stelleinrichtung wird von
dem Prozessgas 14, welches durch die Prozessgasleitung ge-
führt wird, gekühlt, so dass übliche metallische Werkstoffe
20 für den Ventilkörper verwendet werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus
Koksofengas mit nachfolgender Gewinnung von elementarem
5 Schwefel in einer Claus-Anlage, bei dem der Schwefelwasser-
stoff durch Gaswäsche mit einer Absorptionsflüssigkeit aus
dem Koksofengas entfernt wird, die beladene Absorptions-
flüssigkeit regeneriert wird und dabei in konzentrierter
Form anfallender Schwefelwasserstoff der Claus-Anlage zuge-
10 führt wird,
- wobei der Schwefelwasserstoff in einem Claus-Kessel
der Claus-Anlage mit Luftsauerstoff unter Bildung von
elementarem Schwefel umgesetzt wird,
15
- wobei das den Claus-Kessel verlassende Prozessgas in
einem Abhitzekessel auf eine zur Kondensation des
Schwefels erforderliche Temperatur abgekühlt wird,
nach Abscheidung des Schwefels erwärmt und einem Reak-
20 tionsofen der Claus-Anlage zugeführt wird, in welchem
Schwefelverbindungen an einem Katalysator in elementa-
ren Schwefel umgesetzt werden, und
- wobei das den Reaktionsofen verlassende Prozessgas auf
25 eine zur Kondensation des Schwefels erforderliche Tem-
peratur abgekühlt sowie der kondensierte Schwefel ab-
geschieden wird,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Claus-Anlage
30 nur mit einem einzigen Reaktionsofen betrieben und in die-
sem eine Arbeitstemperatur von weniger als 250 °C einge-

stellt wird und dass das den Reaktionsofen verlassende Prozessgas nach Abscheidung des kondensierten Schwefels mit einem im Reaktionsofen nicht umgesetzten Restgehalt an Schwefelwasserstoff in das zu reinigende Koksofengas vor
5 der Gaswäsche zurückgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsofen in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 320 °C betrieben wird.
10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Claus-Kessel ein feuerfest ausgekleideter Kessel in liegender Ausführung verwendet wird, der eine Brennkammer und einen horizontal anschließenden, beidseitig
15 von gasdurchlässigen Gittersteinen begrenzten Katalysatorraum mit einer Katalysatorschüttung aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Abhitzekessel ein erstes Rohrbündel aus Wärmetauscherrohren aufweist, die von dem aus dem Claus-Kessel austretenden Prozessgas durchströmt werden, dass der Abhitzekessel ein zweites Rohrbündel aus Wärmetauscherrohren aufweist, die von dem aus dem Reaktionsofen austretendem Prozessgas durchströmt werden und dass die
20 Rohrbündel in einem gemeinsamen Dampferzeugerraum angeordnet sind, in dem niedergespannter Dampf erzeugt wird.
25

5. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass elementarer Schwefel flüssig aus dem Abhitzekessel abgezogen wird.
30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, dass aus dem heißen Prozessgas, welches den
Claus-Kessel verlässt, ein Teilstrom abgezweigt und dem
Prozessstrom, der dem Reaktionsofen zugeführt wird, zur Er-
5 wärmung zugemischt wird.

Fig. 1

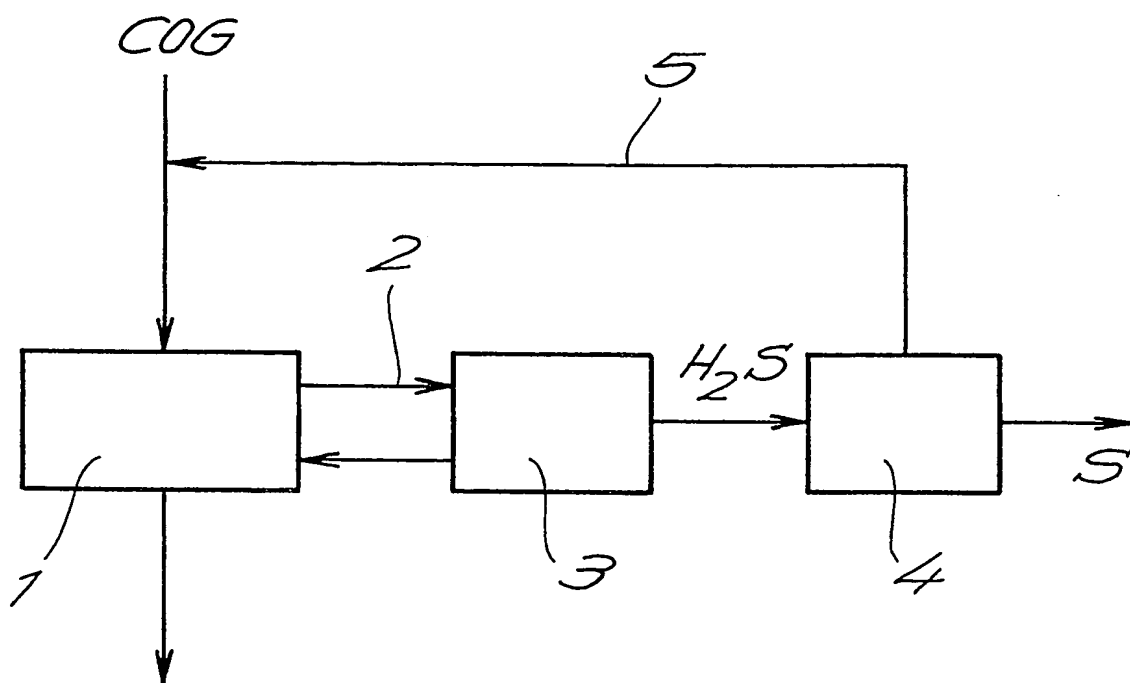


Fig. 2

